

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-244274

(43)Date of publication of application : 30.08.2002

(51)Int.Cl.

G03F 1/08  
C23C 14/06  
G03F 1/14  
G03F 7/20  
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-035783

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.02.2001

(72)Inventor : SHINAGAWA TSUTOMU  
MARUYAMA TAMOTSU  
KANEKO HIDEO  
KOJIMA MIKIO  
INAZUKI SADAOMI  
OKAZAKI SATOSHI

(54) PHOTOMASK BLANK, PHOTOMASK AND METHOD FOR PRODUCING THESE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a photomask blank capable of easily controlling etching rate and giving a perpendicular section shape, to obtain a photomask blank and a photomask uniform in film quality and having high quality and to make the photomask adaptable to further miniaturization and integration of a semiconductor integrated circuit.

**SOLUTION:** In the photomask blank having at least one chromium-base light shielding film and at least one chromium-base antireflection film on a light transmissive substrate, each of the light shielding film and the antireflective film is formed from a chromium-base film containing oxygen, nitrogen and carbon and the carbon content is stepwise or continuously lowered from the surface side toward the light transmissive substrate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.01.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-244274

(P2002-244274A)

(43) 公開日 平成14年8月30日 (2002. 8. 30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 F 1/08		G 0 3 F 1/08	G 2 H 0 9 5
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	L 4 K 0 2 9
G 0 3 F 1/14		G 0 3 F 1/14	K
7/20	5 2 1	7/20	F
			5 2 1
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-35783(P2001-35783)

(22) 出願日 平成13年2月13日 (2001. 2. 13)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 品川 勉

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社精密機能材料研究所  
内

(72) 発明者 丸山 保

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社精密機能材料研究所  
内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

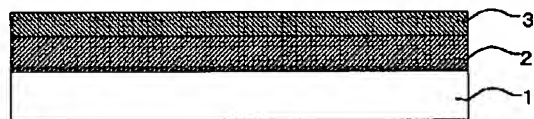
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトマスクブランク、フォトマスク及びこれらの製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 透光性基板上に少なくとも一層のクロム系遮光膜と少なくとも一層のクロム系反射防止膜とを有するフォトマスクブランクにおいて、前記遮光膜及び反射防止膜が酸素、窒素、炭素を含むクロム系膜から形成されており、かつ炭素の含有量を表面側から透光性基板に向かって段階的に又は連続的に低下させてなることを特徴とするフォトマスクブランク。

【効果】 本発明によれば、容易にエッチング速度を制御でき、垂直な断面形状を与えるフォトマスクブランクを得ることができ、かつ膜質が均一な高品質なフォトマスクブランクス及びフォトマスクが得られ、更なる半導体集積回路の微細化、高集積化に対応することができる。



れたもので、遮光膜と反射防止膜とのエッチング速度差に起因する断面形状の悪化を阻止し、かつ膜質の均一な高品質なフォトマスクブランク、フォトマスク及びこれらの製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、クロム酸化窒化炭化物を成膜する際、クロム又は酸素、窒素、炭素の少なくとも1種を含むクロムをターゲットに用い、少なくとも二酸化炭素ガスと窒素含有ガスと不活性ガスを含むスパッタリングガスを用いて反応性スパッタリングを行うことにより、基板内の光学的特性の均一性が向上すると共に、クロム系膜の成膜時にも制御し易く安定的に量産でき、特にクロム酸化窒化炭化物で形成した高品質なクロム系膜が得られ、かつ該クロム酸化窒化炭化物中の炭素原子の濃度を表面から透光性基板に向うに従って段階的又は連続的に低くすることにより、エッチング速度を制御でき、従来の問題点を効果的に解決し得ることを見出し、本発明をなすに至った。

【0012】すなわち、本発明は、下記のフォトマスクブランク、フォトマスク及びこれらの製造方法を提供する。

請求項1：透光性基板上に少なくとも一層のクロム系遮光膜と少なくとも一層のクロム系反射防止膜とを有するフォトマスクブランクにおいて、前記遮光膜及び反射防止膜が酸素、窒素、炭素を含むクロム系膜から形成されており、かつ炭素の含有量を表面側から透光性基板に向かって段階的に又は連続的に低下させてなることを特徴とするフォトマスクブランク。

請求項2：上記クロム系遮光膜又は上記クロム系反射防止膜がクロム酸化窒化炭化物である請求項1に記載のフォトマスクブランク。

請求項3：請求項1又は2記載のフォトマスクブランクをリソグラフィ法によりパターン形成してなることを特徴とするフォトマスク。

請求項4：透光性基板上に少なくとも一層のクロム系遮光膜と少なくとも一層のクロム系反射防止膜とを有するフォトマスクブランクの製造方法において、前記遮光膜及び反射防止膜を、ターゲットとしてクロム又は酸素、窒素、炭素の少なくとも1種を含むクロムを用いると共に、少なくとも二酸化炭素ガスと窒素含有ガスと不活性ガスとを含むスパッタリングガスを用いて反応性スパッタリングを行って、かつ炭素の含有量を表面側から透光性基板に向かって段階的又は連続的に低下させるように形成することを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

請求項5：上記クロム系遮光膜又は上記クロム系反射防止膜がクロム酸化窒化炭化物である請求項4に記載のフォトマスクブランクの製造方法。

請求項6：上記クロム系遮光膜及びクロム系反射防止膜

のクロム酸化窒化炭化物中の炭素の含有量を制御する手段として、スパッタリングガス中の二酸化炭素ガスの比率を変化させるようにした請求項4又は5記載のフォトマスクブランクの製造方法。

請求項7：請求項4乃至6のいずれか1項に記載の方法により製造されたフォトマスクブランクに対してリソグラフィ法によりパターンニングを行うことを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【0013】本発明によれば、反応性スパッタリング法でクロム系の酸化膜を透光性基板上に形成する際に、酸素源として二酸化炭素ガスを用いることにより、この二酸化炭素は酸素より反応性が低い故に、チャンバ内の広範囲に均一にガスが回り込むことができ、成膜されるクロム系膜の膜質が均一になる。更にクロム膜中の炭素の含有量を表面側から透光性基板に向かうに従って小さくすることにより、パターンの断面形状が透光性基板に対して垂直で段差のないものとなり、更なる半導体集積回路装置における高集積化、微細化に十分対応することが出来るものである。

【0014】酸素源として二酸化炭素ガスを用いてスパッタ成膜することにより、基板面内の光学的特性の不均一性を小さくすることができるのは、以下の理由によると考えられる。即ち、酸素ガス等の反応性ガスを流すと、ガス流入口に近い部分から順次酸素が取り込まれ、クロム系薄膜の酸化度が高くなる。酸素がターゲットの外側から供給されている時はターゲットの外側にあたる部分から酸素が消費されて内側に向かうほど酸素濃度が低くなるので、結果としてチャンバーの中心から外側に行くほど酸化度が高くなり、反射率等の光学定数に分布が生じるためである。

【0015】これに対し、本発明では、酸素源として反応性の低い二酸化炭素ガスを用いて反応性スパッタリングを行っているので、二酸化炭素ガスがプラズマによって活性化するまでの間は消費されずに均一にチャンバー内に広がりやすくなり、膜の酸化度の均一性が高くなる。結果として、基板内の光学的特性の分布が飛躍的に向上すると共に、スパッタリングガスとして不活性ガスと二酸化炭素ガスとを同時に用いること、及びその混合比を適宜調整することにより膜質を制御することができるものである。

【0016】また、クロム酸化窒化炭化物中の炭素の含有量を表面から透光性基板に向けて段階的又は連続的に低くすることによって、表面側のエッチング速度は遅く、透光性基板側はエッチング速度を速くすることが可能となり、パターンの断面形状が透光性基板に対して垂直で段差のないものとなり、パターン転写精度が飛躍的に向上する。

【0017】この場合、炭素含有量の調整は、スパッタリングガスとして用いる不活性ガスと二酸化炭素ガスの混合比を段階的又は連続的に変化させることにより、容

CON膜の組成をESCAにより分析した結果、Crが44原子%、Cが9原子%、Oが34原子%、Nが13原子%含まれていた。結果を表1に示す。

【0029】得られた最表面のCr CON膜について、光学特性を436nmの波長での反射率をナノメトリクス社製のナノスペックを用い、反射率を5mm間隔でしたところ、下記式で示されるバラツキDは0.032であった。

$$(max-min) / (max+min) = D$$

【式中、maxは反射率の測定値の最大値、minは反射率の最小値を示す。】

【比較例1】表面及び裏面を精密研磨した6インチ石英ガラス基板上金属クロムをターゲットにして、スパッタガスとしてAr 73モル%、CH<sub>4</sub> 5モル%、O<sub>2</sub> 5モル%、N<sub>2</sub> 17モル%の混合ガス雰囲気中、放電中のガス圧0.2Pa、250W、DCスパッタ法にてC\*

\* r CON膜を70nm成膜した。このCr CON膜の組成をESCAにより分析した結果、Crが75原子%、Cが8原子%、Oが12原子%、Nが5原子%含まれていた。引き続いてスパッタガスとしてAr 40モル%、CH<sub>4</sub> 20モル%、O<sub>2</sub> 20モル%、N<sub>2</sub> 20モル%の混合ガス雰囲気中でCr CON膜を30nm成膜した。このCr CON膜の組成をESCAにより分析した結果、Crが42原子%、Cが5原子%、Oが30原子%、Nが23原子%含まれていた。結果を表1に示す。

【0030】得られた最表面のCr CON膜について、光学特性を436nmの波長での反射率をナノメトリクス社製のナノスペックを用い、反射率を5mm間隔でしたところ0.23であった。

【0031】

【表1】

		実施例 1				比較例 1			
		膜組成(原子%)				膜組成(原子%)			
		Cr	C	O	N	Cr	C	O	N
透光膜	CrCON	76	3	16	5	75	8	12	5
反射防止膜	CrCON	44	9	34	13	42	5	30	23
450nmでの反射率のバラツキ		0.032				0.23			

【0032】上記、実施例及び比較例1で成膜したフォトマスクブランクをエッチング処理し、断面形状を比較観察した結果、基板に近い膜の炭素含有量が小さい方が傾斜角度が垂直に近く、好ましい形状が得られ、また二酸化炭素ガスを用いた方が断面形状はなめらかであった。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、容易にエッチング速度を制御でき、垂直な断面形状を与えるフォトマスクブランクを得ることができ、かつ膜質が均一な高品質なフォトマスクブランクス及びフォトマスクが得られ、更なる半導体集積回路の微細化、高集積化に対応することができる。

【図面の簡単な説明】

※

※【図1】本発明の一実施例に係るフォトマスクブランクの断面図である。

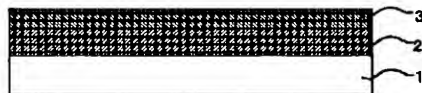
【図2】同フォトマスクの断面図である。

【図3】フォトマスクの製造方法を示した説明図であり、(A)はレジスト膜を形成した状態、(B)はレジスト膜をパターニングした状態、(C)はドライエッチング又はウェットエッチングを行った状態、(D)はレジスト膜を除去した状態の概略図である。

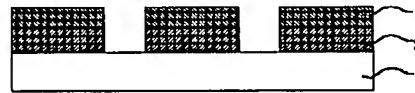
【符号の説明】

- 1 11 透光性基板
- 2 12 遮光膜
- 3 13 反射防止膜
- 1 4 レジスト膜

【図1】



【図2】



(7)

特開 2002-244274

【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0030  
【補正方法】変更  
【補正内容】

\* 【0030】得られた最表面のCrCON膜について、  
光学特性を436nmの波長での反射率をナノメトリク  
ス社製のナノスペックを用い、反射率を5mm間隔でし  
\* たところ、バラツキは0.23であった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 P

(72)発明者 金子 英雄

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社精密機能材料研究所  
内

(72)発明者 稲月 判臣

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社精密機能材料研究所  
内

(72)発明者 小島 幹夫

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社精密機能材料研究所  
内

(72)発明者 岡崎 智

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社精密機能材料研究所  
内

Fターム(参考) 2H095 BB25 BB31 BC05 BC08 BC09

BC14

4K029 AA09 BA34 BA41 BA43 BC07

BD00 CA06 DC03 EA05 HA03